



TITLE:

# Spatial-Decomposition Analysis of Electrical Conductivity in Concentrated Ionic Systems( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Tu, Kai-Ming

---

CITATION:

Tu, Kai-Ming. Spatial-Decomposition Analysis of Electrical Conductivity in Concentrated Ionic Systems. 京都大学, 2015, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18816>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は  
2016/03/13に公開

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	塗 楷旻
論文題目	Spatial-Decomposition Analysis of Electrical Conductivity in Concentrated Ionic Systems (濃厚イオン系における電気伝導度の空間分割解析)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文では、線形非平衡統計力学と分子動力学シミュレーションを用いて、濃厚イオン系の電気伝導度を原子レベルで解析した。中高濃度で重要になるイオン会合の空間情報を、輸送係数の一般理論であるGreen-Kubo式に組み込む空間分割表式を新たに開発し、伝導度のNernst-Einstein式からのずれとイオン対ダイナミクスの関係を明らかにする枠組みを構築した。この枠組みをソフトウェア化し、イオンごとの伝導度の計算（輸率の評価に相当）をも可能とすることで、1 m NaCl水溶液と[C<sub>4</sub>min][TFSA] (1-<i>n</i>-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)イオン液体を取扱い、イオン対ダイナミクスが電気伝導度に寄与する空間的範囲を明らかにした。</p> <p>本研究では、電気伝導度に対してどの距離にあるイオン対がどのように寄与するかを解析するために、時間相関関数の空間分割表式を開発した。輸送係数の一般論であるGreen-Kubo式によると、電気伝導度はelectric currentの時間相関関数の全時間積分で与えられるが、そこにはイオン会合の概念は入ってこない。逆に、Ostwaldの希釈律では、イオン対形成の効果は平衡定数で表されるが、本来は、生成・消滅を繰り返すイオン対の寿命の概念は入っていない。厳密な一般表式である空間分割表式の開発によって、イオン対の連続的な空間分布とそのダイナミクスを同時に記述することが可能になった。</p> <p>空間分割表式に基づく解析手法の確立のために、1 m NaCl水溶液を取扱った。イオンごとの伝導度の計算によって、Na<sup>+</sup>の輸率を算出し実験値との良好な一致を見た。さらに、伝導度をNernst-Einstein項と交差相関項に分割し、交差相関項により40%の伝導度の減少がもたらされることを示した。空間分割表式に基づくイオン対ダイナミクスの解析により、異種イオン対の場合、隣接距離にある2つのイオンは同方向に移動するが、配位圏の境界領域ではダイナミクスの相関が弱いことが分かった。また、同種イオン対も同方向に移動する傾向があり、これが、対イオンによるbridgingに由来することを明らかにした。イオン対のダイナミクスの相関は長距離におよび、第一配位圏の外ではイオン対の種類に依存しないことを見出した。空間分割表式における積分領域を制限する手法の導入により、1 m NaCl水溶液系の電気伝導度への交差相関項の寄与は、異種イオン対の第一配位圏に局在していることを示した。</p> <p>イオンのみからなる系の取り扱いに進み、[C<sub>4</sub>min][TFSA]イオン液体を解析した。イオン液体の場合も、イオン対のダイナミクスは長距離相関を持つことを示すとともに、1 m NaCl水溶液系の場合とは逆に、電気伝導度への交差相関項の寄与は長距離におよぶことを見出した。交差相関項に対する同種イオン対と異種イオン対の寄与は同程度であり、特定のイオン対種だけが伝導度に支配的な寄与をするわけではないことを明らかにした。その原因が、同種イオン対と異種イオン対の動径分布関数が反位相でnmオーダーまで減衰せず振動することにあることを示した。</p> <p>ノイズの多い時間相関関数の全時間積分を行うために、発散級数論の分野で知られるCesàro総和法を、数値積分に新たに導入した。これによって、計算時間の1/3程度の短縮が可能になることを示した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

学位論文は、電気伝導度の空間分割表式の開発とその濃厚イオン水溶液系およびイオン液体系への適用に関する論文を基礎として構成されている。系統的解析の難しかった濃厚イオン系の伝導度を対象として、Green-Kubo式に備わった時間的描像とOstwald希釈律に織り込まれた空間的描像を統合した厳密表式を開発したことは、大きな成果である。新表式と分子動力学シミュレーションを組み合わせることによって、濃厚イオン系の構造とダイナミクスの原子レベル解析の新機軸を拓いている。典型的な水溶液系から現代の活発な研究対象であるイオン液体に展開しており、凝縮系物理化学の発展の観点からも、高い価値の内容が含まれていると判断した。

申請者が開発した空間分割表式は、濃厚イオン系におけるイオン対の概念を精緻にし、原子レベルの構造・ダイナミクスをマクロな輸送係数に結ぶものである。これまで、電気伝導度に対するイオン間相互運動の寄与の解析は、electric currentの時間相関関数を用いるGreen-Kubo式に基づいて時間領域で行われるか、イオン対の概念に立脚しOstwaldの希釈律またはその高次展開に基づいて空間領域で行われるかのいずれかであった。申請者は、空間分割表式の開発によって、時間領域と空間領域での記述を統合し、分子動力学シミュレーションとの併用によって、広い濃度範囲のイオン系の統一的解析を可能にしている。

申請者は、空間分割表式をソフトウェア化し、1 m NaCl水溶液を最初の適用例とした。イオン対ダイナミクスの長距離相関の解析を行い、電気伝導度への交差相関項の寄与は異種イオン対の第一配位圏に局在していることを示した。また、イオンごとの伝導度の計算を可能とし、これまでに全原子計算では例の無かった輸率の計算を行った。電池電解液の開発では、全伝導度よりも電荷担体の伝導度が重要な役割を果たす。輸率計算を可能としたことは応用面での価値が高い。

本論文では、イオン液体の解析も行っている。イオン液体は、新規な反応媒体・ガス吸収媒体としてのみならず、電池電解液としての期待も高い。反面、全てがイオンからなる系について、古典的なイオン対の概念に基づく記述は難しく、輸送現象の新たな解析の枠組みが求められていた。申請者は、空間分割表式を[C<sub>4</sub>min][TFSA]に適用し、電気伝導度への交差相関項の寄与がnmオーダーで非局在であることを見出した。これはNaCl水溶液の場合と対照的な結果であり、その原因が、nmにおよぶ層状構造にあることを示した。イオン液体に特有の不均一構造が、輸送特性に及ぼす影響を明らかにしたという点で意義深い。

一般に、輸送係数は時間相関関数の全時間積分で計算されるが、特に長時間領域におけるノイズのために、数値積分は必ずしも容易ではない。申請者は、発散級数論で用いられるCesàro総和法を、数値積分に導入し、ノイズを抑制する効率的手法を確立した。電気伝導度の計算に留まらない一般的な手法であり、物理化学・化学物理分野で必要となる全時間積分の取り扱いに威力を発揮するものと期待される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月13日に、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降